

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-055230

(43)Date of publication of application : 11.03.1991

(51)Int.Cl.

B29C 71/02
B29C 41/12
B29D 7/01
C08J 7/00
C08J 7/00
// B29K 79:00
B29K105:02
C08L 79:08

(21)Application number : 01-190534

(71)Applicant : DU PONT TORAY CO LTD

(22)Date of filing : 25.07.1989

(72)Inventor : KATO TATSUYA
TANIGUCHI TOSHIHIKO

(54) LOWSHRINKABLE POLYIMIDE FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To attempt to improve heat treatment efficiency, to prevent a film from occurrence of waviness and wrinkling and to make it possible to make a process continuous by performing a heat-treatment at a relatively low temp. for a short time while a tension in the longitudinal direction is kept at 10kg/m or lower.

CONSTITUTION: A lowshrinkable polyimide film is prepared by performing a heat-treatment while a tension in the longitudinal direction of the film is kept at 10kg/m or lower and then performing a cooling treatment and has a heat shrinkage ratio of 0.05% or smaller after heat-treatment at 200° C for 1hr. As the means for heating, irradiation of far IR rays or hot air blowing are pref. The polyimide film has a absorption peak in far IR rays range and by irradiating far IR rays covering this absorption wave length, heating can be performed in an extremely short time. It is possible thereby to attempt to improve heat treatment efficiency, to prevent occurrence of waviness and wrinkling and to make a process continuous.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報(A)

平3-55230

⑤Int.Cl.⁵ 識別記号 庁内整理番号 ⑬公開 平成3年(1991)3月11日
 B 29 C 71/02 8115-4F
 41/12 7729-4F
 B 29 D 7/01 7148-4F
 C 08 J 7/00 C F G 8720-4F
 3 0 1 8720-4F
 // B 29 K 79:00
 105:02
 C 08 L 79:08

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑭発明の名称 低収縮性ポリイミドフィルム

⑯特 願 平1-190534

⑰出 願 平1(1989)7月25日

⑱発 明 者 加 藤 達 也 愛知県東海市新宝町31番6 東レ・デュボン株式会社東海事業場内
 ⑲発 明 者 谷 口 淑 彦 愛知県東海市新宝町31番6 東レ・デュボン株式会社東海事業場内
 ⑳出 願 人 東レ・デュボン株式会 東京都中央区日本橋本町1丁目5番6号
 社
 ㉑代 理 人 弁理士 小川 信一 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

低収縮性ポリイミドフィルム

2. 特許請求の範囲

フィルムの長さ方向の張力を10kg/m以下に保ちながら、加熱処理した後、冷却処理を施してなり、200℃で1時間熱処理後の収縮率が0.05%以下の特性を有する低収縮性ポリイミドフィルム。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は熱に対する収縮性が改善された低収縮性ポリイミドフィルムに関する。

〔従来の技術〕

芳香族テトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミンを重縮合して得られるポリイミドは極めて耐熱性に優れたポリマーとして知られている。

このポリイミドは溶媒に不溶であるが、その前駆体であるポリアミド酸は特定の有機溶媒に可溶であるため、このポリアミド酸有機溶媒溶

液を流延し、イミド化と同時に乾燥することにより耐熱性のフィルムが得られる。

このポリイミドフィルムは耐熱性、絶縁性及び機械特性に優れているため、フレキシブルプリント基板のベースフィルムとして従来から利用されている。

〔発明が解決しようとする課題〕

ポリイミドフィルムをベースフィルムとしてフレキシブルプリント基板を作るためには銅等の金属箔を積層するかあるいは真空蒸着、スパッタリング等により金属を付着させる必要があるが、この工程でかなりの熱がかかるため、熱に対する寸法安定性が要求される。

特に、最近ではフレキシブルプリント基板のファインパターン化により、熱による収縮が小さいポリイミドフィルムが望まれている。

このような要求に応える手段として、特開昭62-41024号公報にはポリイミドフィルムを実質的に無張力下、加熱オープン中で加熱処理した後、冷却する方法が提案されている。

無張力下で熱処理する方法は潜在収縮応力を緩和し、その後の加熱に対して収縮が小さくなるため、有効な方法であるが、次のような欠点がある。

即ち、無張力下で熱処理するためにはフィルムを巻いたロールを加熱オープン中に放置する方法（特開昭62-41024号公報実施例）あるいは巻出し、巻取り機を備えた連続型加熱炉中でフィルムを連続的に処理する方法があるが、いずれにしても無張力下で長時間処理することになるのでフィルムが波を打つ状態になり、熱収縮率がばらつくという問題を生ずる。特に連続処理の場合にはフィルムが蛇行して完全な製品ロールが得られないという不都合が生じる。

また、乾燥機の中に放置するバッチ式であってもフィルム表面にしわが発生することは防ぐことができず、精密なプリント基板のベースフィルムとしては適用できなくなる欠点がある。

しかもこれらの方法では、低収縮効果にバラツキを生じ、たとえばしわが発生した部分では、

MD方向、TD方向の熱収縮率が大きく変動してしまうという問題もあった。

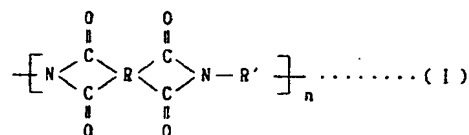
本発明は上記従来技術の欠点を解消し、低収縮性で、かつ製品の製造効率の良いポリイミドフィルムの提供を課題とするものである。

〔課題を解決するための手段〕

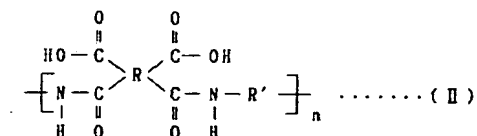
上記課題を解決するため、本発明は次の手段をとる。

即ち本発明の低収縮性ポリイミドフィルムは、フィルムの長さ方向の張力を10kg/m以下に保ちながら、加熱処理を施した後、冷却処理を施してなり、200℃で1時間熱処理後の熱収縮率が0.05%以下の特性を有することを特徴とするものである。

本発明におけるポリイミドは次の(1)式の構造を主として有するものである。



この(1)式の構造は下記(II)式の前駆体が閉環したものである。



(ここでRは4価の芳香族基、R'は2価の芳香族基である。)

(1)式の構造を有するポリイミドは、芳香族テトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミンを、有機溶媒中で、触媒および脱水剤の存在下に縮重合することにより得られる。

本発明で用いられる芳香族テトラカルボン酸二無水物としては、たとえばピロメリット酸二無水物、2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ジフェニルテトラカルボン酸二無水物、1,2,5,6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2,2',3,3'-ジフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,2'-ビス(3,4-

-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、3,4,9,10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、ナフタレン-1,2,4,5-テトラカルボン酸二無水物、ナフタレン-1,4,5,8-テトラカルボン酸二無水物、デカヒドロナフタレン-1,4,5,8-テトラカルボン酸二無水物、4,8-ジメチル-1,2,3,5,6,7-ヘキサヒドロナフタレン-1,2,5,6-テトラカルボン酸二無水物、2,6-ジクロロナフタレン-1,4,5,8-テトラカルボン酸二無水物、2,7-ジクロロナフタレン-1,4,5,8-テトラカルボン酸二無水物、2,3,6,7-テトラクロロナフタレン-1,4,5,8-テトラカルボン酸二無水物、フェナントレン-1,8,9,10-テトラカルボン酸二無水物、2,2'-ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、1,1'-ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、1,1'-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、

ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、ベンゼン-1,2,3,4-テトラカルボン酸二無水物、3,4,3',4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物など、またはこれらの2種以上の混合物が挙げられるが、なかでもピロメリット酸二無水物の使用が好ましい。

また、芳香族ジアミンとしては、たとえばメタフェニレンジアミン、パラフェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルプロパン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、ベンチジン、4,4'-ジアミノジフェニルサルファイド、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、2,6-ジアミノピリジン、ビス-(4-アミノフェニル)ジエチルシラン、ビス-(4-アミノフェニル)ジフェニルシラン、3,3'-ジクロロベンチジ

ン、ビス-(4-アミノフェニル)エチルホスフィンオキシド、ビス-(4-アミノフェニル)フェニルホスフィンオキシド、ビス-(4-アミノフェニル)-N-フェニルアミン、ビス-(4-アミノフェニル)-N-メチルアミン、1,5-ジアミノナフタレン、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、3,4'-ジメチル-3',4'-ジアミノビフェニル、3,3'-ジメトキシベンチジン、2,4-ビス(ベータアミノエーブチル)トルエン、ビス(パラベータアミノエーブチルフェニル)エーテル、パラビス-(2-メチル-4-アミノベンチル)ベンゼン、パラビス-(1,1-ジメチル-5-アミノベンチル)ベンゼン、m-キシリレンジアミン、p-キシリレンジアミン、1,3-ジアミノアダマンタン、3,3'-ジアミノ-1,1'-ジアダマンタン、3,3'-ジアミノメチル-1,1'-ジアダマンタン、ビス(パラアミノシクロヘキシル)メタン、ヘキサメチレンジアミン、ペプタメチレンジア

ミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、3-メチルヘプタメチレンジアミン、4,4'-ジメチルヘプタメチレンジアミン、2,11-ジアミノデカカン、1,2-ビス-(3-アミノプロポキシ)エタン、2,2-ジメチルプロピレンジアミン、3-メトキシヘキサメチレンジアミン、2,5-ジメチルヘキサメチレンジアミン、2,5-ジメチルヘプタメチレンジアミン、5-メチルノナメチレンジアミン、1,4-ジアミノシクロヘキサン、1,12-ジアミノオクタデカン、2,5-ジアミノ-1,3,4-オキサジアゾール、2,2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、N-(3-アミノフェニル)-4-アミノベンズアミド、4-アミノフェニル-3-アミノベンゾエートまたはこれらの2種以上の混合物が挙げられ、なかでも4,4'-ジアミノジフェニルエーテルが好ましく使用される。

次に、本発明でポリイミドの縮重合に用いられる有機溶媒としては、N, N-ジメチルホル

ムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、N, N-ジエチルアセトアミド、N-ジメチルメトキシアセトアミド、N-メチル-カプロラクタム、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドン、テトラメチル尿素、ピリジン、ジメチルスルホン、ヘキサメチルホスホルアミド、テトラメチレンスルホン、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド及びブチロラクトンである。これらの有機溶媒は単独または溶媒の組合せで、或いはベンゼン、ベンズニトリル、ジオキサン、ブチロラクトン、キシレン、トルエン及びシクロヘキサンの如き溶媒性の劣る溶媒との組合せにおいて用いることが出来る。

触媒としては、第三級アミン類の使用が望ましく、これらアミン類の具体例としては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリエチレンジアミン、ピリジン、イソキノリン、2-エチルピリジン、2-メチルピリジン、トリエチルアミン、N-エチルモルフォリン、N-メチ

ルモルフオリン、ジエチルシクロヘキシルアミン、N-ジメチルシクロヘキシルアミン、4-ベンゾイルピリジン、2,4-ルチジン、2,6-ルチジン、2,4,6-コリジン、3,4-ルチジン、3,5-ルチジン、4-メチルピリジン、3-メチルピリジン、4-イソプロピルピリジン、N-ジメチルベンジルアミン、4-ベンジルピリジン、及びN-ジメチルドデシルアミンなどが挙げられる。

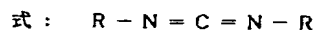
さらに、脱水剤としては有機カルボン酸無水物、N, N'-ジアルキルカルボジイミド類、低級脂肪酸ハロゲン化物、ハロゲン化低級脂肪酸ハロゲン化物、ハロゲン化低級脂肪酸無水物、アリールホスホン酸ジハロゲン化物及びチオニルハロゲン化物が挙げられる。

ここで、有機カルボン酸無水物としては無水酢酸、プロピオン酸無水物、酪酸無水物、吉草酸無水物、これらが互いに混合された無水物及び芳香族モノカルボン酸例えば安息香酸、ナフトエ酸等の無水物との混合物、及び炭酸及びギ

酸並びに脂肪族ケテン類（ケテン及びジメチルケテン）の無水物との混合物などが挙げられるが、なかでも無水酢酸およびケテン類の使用が好ましい。

安息香酸無水物のほか、他の使用し得る芳香族酸無水物には、o-、m-及びp-トルイル酸、m-及びp-エチル安息香酸、p-プロピル安息香酸、p-イソプロピル安息香酸、アニス酸、o-、m-及びp-ニトロ安息香酸、o-、m-及びp-ハロ安息香酸、種々のジプロモ及びジクロロ安息香酸、トリプロモ及びトリクロロ安息香酸、ジメチル安息香酸の異性体例えばヘメリチル酸、3,4-キシリル酸、イソキシリル酸及びメシチレン酸、ペラトルム酸、トリメトキシ安息香酸、アルファー及びベーターナフトエ酸、及びビフェニルカルボン酸などの酸の無水物、及び上記無水物相互の混合無水物及び脂肪酸モノカルボン酸例えば酢酸、プロピオン酸等の無水物との混合物無水物、及び炭酸及びギ酸各無水物との混合無水物が挙げられる。

N, N'-ジアルキルカルボジイミド類は



(式中Rは異なったアルキル基であり得るが、一般に同一である)

により表わされ、好ましくは、R基は1乃至8個の炭素原子の低級アルキル基である。

ハロゲンを含む脱水剤には、塩化アセチル、臭化アセチル、沃化アセチル及び弗化アセチル、塩化プロピオニル、臭化プロピオニル、沃化プロピオニル及び弗化プロピオニル、塩化イソブチリル、臭化イソブチリル、塩化n-ブチリル、臭化n-ブチリル、塩化バレリル、塩化モノ-、塩化ジ-及び塩化トリ-クロロアセチル、臭化プロモアセチル、クロロ酢酸無水物、フェニルホスホン酸ジクロライド、塩化チオニル、臭化チオニル、弗化チオニル及びチオニルクロロフルオリド、およびトリフルオロ酢酸無水物が挙げられる。

得られるポリイミド酸溶液は流延またはフィルム状に押出され、乾燥、熱処理を行なうこと

により、イミド化が進み前記(1)式構造を有するポリイミドフィルムが得られる。

本発明においてフィルム厚みが5~150 μm 、好ましくは7~125 μm になるように調整することが必要である。

得られたポリイミドフィルムを本発明においてはフィルムの長さ方向の張力を10kg/m以下に保ちながら、比較的低い温度で、しかも比較的短時間で加熱処理する。

張力は小さい程、低収縮性のフィルムが得られるが、完全無張力下では特に連続巻取りを行なうとき、フィルムが蛇行し、熱収縮率のばらつきが大きくなる傾向にあるので、1kg/m以上が好ましい、また、10kg/mを越えると本発明の目的である加熱低収縮性のフィルムが得られなくなる。

加熱の手段としては遠赤外線を照射する方法または熱風を吹き付ける方法が好ましい。ポリイミドフィルムは遠赤外線領域に吸収ピークがあり、この吸収波長を含む遠赤外線を照射する

ことにより、極めて短時間で加熱が行なわれる。

また、遠赤外線照射や熱風吹付けに加えて、ラジエーションヒーターを併用することもでき、さらにはラジエーションヒーターのみを用いて加熱処理を行なうこともできる。

加熱処理における加熱時間は短くてよく、好ましくは1～60秒、とくに2～30秒で十分である。

加熱処理温度はとくに限定されないが、70～300℃、とくに100～230℃が好ましい。

なお、かくして得られる本発明のポリイミドフィルムは、これを200℃で1時間熱処理した後のフィルム長さ方向(MD)および幅方向(TD)の収縮率が何れも0.05%以下という、実用性の高い特性を有している。

〔実施例〕

以下、実施例を挙げて本発明の効果を具体的に説明する。

実施例1

ピロメリット酸二無水物は4,4'-ジアミノジ

フェニルエーテルを等モルずつN,N'-ジメチルアセトアミド中に入れ攪拌しながら反応を進めることにより、ポリアミド酸溶液を得た。

このポリアミド酸溶液に無水酢酸、イソキノリンを加え攪拌した後、加熱支持体上に溶液を押出し、ポリイミドに転化させて自己支持性のフィルムとした後、支持体から剥離し、さらにイミドへの転化反応を完結すると共に溶媒を乾燥し、厚み25 μ mのポリイミドフィルムとしてロール状に巻取った。

このポリイミドフィルムを、表1に示した温度のトンネル型赤外線照射炉に連続的に送り込み、表1に示した条件で熱処理した後、炉外で巻取りながら室温まで冷却した。熱処理中のフィルム張力は送りローラと巻取ローラの回転速度差で調節し、熱処理時間は各ローラの相対回転速度で調節した。

結果を表1に示す。

表 1

No	処 理 温 度 (℃)	処 理 時 間 (秒)	処 理 張 力 (kg/m)	熱収縮率(%)・注	
				MD	TD
1	150	5	3.5	0.03	0.04
2	150	10	3.5	0.02	0.02
3	150	15	3.5	0.01	0.01
4	200	5	3.5	0.03	0.02
5	200	10	3.5	0.03	0.02
6	200	15	3.5	0.02	0.01
7	230	20	5.0	0.02	0.01

注) 熱処理後のフィルムを、さらに200℃で1時間熱処理した後の熱収縮率であり、測定方法はJPCA-BM01-1988に準じた。

なお、比較として張力を0.5kg/m、温度を200℃として同様の実験を行なった結果、フィルムにシワが生じ、連続的に巻取ることが困難であった。

実施例2

実施例1と同様にして、厚み125 μ mのポリ

イミドフィルムを得た。これを230℃のトンネル型赤外線照射炉に送り込み、表2に示した処理張力で30秒間熱処理した後、室温まで冷却した。

得られたフィルムの熱収縮率評価結果を表2に示す。

表 2

No	処理張力 (kg/m)	熱収縮率(%)	
		MD	TD
8	5.0	0.02	0.02
9	7.0	0.03	0.01
10	10.0	0.04	0.01

〔発明の効果〕

本発明のポリイミドフィルムは、長さ方向の張力を10kg/m以下に保ちながら、比較的低温で短時間熱処理することにより得られるため、加熱処理効率がすぐれ、フィルムに波打ちやしわが発生することがなく、しかも連続化が可能である。

また、本発明のポリイミドフィルムは、200℃で1時間熱処理後の収縮率が、MDおよびTD方向共に0.05%以下とすぐれた特性を有しており、フレキシブルプリント基板などの用途に有用である。

代理人 弁理士 小 川 信 一
弁理士 野 口 賢 照
弁理士 斎 下 和 彦